

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-123052

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

C08J 3/22

C08K 3/36

C08K 5/13

C08K 5/49

C08L 51/04

(21)Application number : 11-306828

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : OZAWA CHU
HOSHIBA TAKAO
YAMASHITA TAKASHI**(54) THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN WORKING THERMAL STABILITY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic polyester resin composition excellent in impact resistance and thermal working stability by effectively using a used thermoplastic polyester resin molding.

SOLUTION: This composition is prepared by blending a crashed molding comprising a thermoplastic polyester resin (A), multi-layered structured polymer particles (B) having an outermost hard layer and an inner rubber layer, and a mixture of a hindered phenol heat stabilizer and a phosphorus heat stabilizer or a mixture of a hindered phenol heat stabilizer and a sulfur heat stabilizer (C) under a melting condition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-123052

(P2001-123052A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/22	C F D	C 0 8 J 3/22	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	
5/13		5/13	
5/49		5/49	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-306828
(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999.10.28)

(71) 出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72) 発明者 小沢 宙
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内
(72) 発明者 干場 孝男
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内
(72) 発明者 山下 隆
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工熱安定性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 使用済みの熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を有効に活用して、耐衝撃性および熱加工安定性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を製造する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物 (A)、硬質層を最外層として有するとともにゴム層を内部に有する多層構造重合体粒子 (B)、およびヒンダードフェノール系熱安定剤とリン系熱安定剤との混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤とイオウ系熱安定剤との混合物からなる熱安定剤 (C) を溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物（A）、内層の少なくとも1層にゴム層を有し最外層に硬質層を有する多層構造重合体粒子（B）、並びにヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤およびイオウ系熱安定剤の混合物からなる熱安定剤

（C）を溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、熱安定剤（C）の含有量が、粉砕物（A）および多層構造重合体粒子（B）の合計100重量部に対して0.01～2重量部である熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 内層の少なくとも1層にゴム層を有し最外層に硬質層を有する多層構造重合体粒子（B）および熱可塑性ポリエステル樹脂（D）を溶融条件下に混合してマスターバッチを得、該マスターバッチと熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物（A）とを溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、ヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤およびイオウ系熱安定剤の混合物からなる熱安定剤（C）を、粉砕物（A）、多層構造重合体粒子（B）および熱可塑性ポリエステル樹脂（D）の合計100重量部に対して0.01～2重量部含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 熱安定剤（C）が、ヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物である請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 粉砕物（A）を構成する熱可塑性ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂（D）がポリエチレンテレフタレート系樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物、多層構造重合体粒子および熱安定剤からなる、耐衝撃性および加工熱安定性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、工業用部品、自動車用部品、家庭用品等のあらゆる分野において素材のプラスチック化が進んでいるが、これに伴いその使用後の処理が社会的問題となっている。一般に使用済みのプラスチック成形品の処理方法としては、焼却処理や埋立て処分が採られてきたが、これらは資源を有効に再利用するものとはいえず、回収された成形品を再加工して再使用するリサイクル処理が望まれるようになってきている。

【0003】ポリエチレンテレフタレートに代表される

2

熱可塑性ポリエステル系樹脂は機械的強度、耐熱性、電気的特性、成形性等の性質が優れているために、消費者に広く受け入れられて大量に工業生産されているが、使用済みの成形品の処理をどのようにして行うかということが重要な問題となっている。

【0004】一方、熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品は、成形欠陥があると耐衝撃性が低下することが従来から欠点として指摘されている。このような熱可塑性ポリエステル系樹脂が持つ欠点を改良するために、種々の耐衝撃性改良剤を添加する試みが検討されており、例えば多層構造重合体を配合する方法（特公昭60-3101号公報）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、熱可塑性ポリエステルからなる成形品の粉砕物は、既に成型加工されたものであるため、未成形の熱可塑性ポリエステルからなる成形用材料と比較して熱履歴を多く受けており、分子劣化の開始種となるヒドロペルオキシド基、ペルオキシド基等を多く含む。このため加熱滞留時間の長い成形条件で再度成形した場合に、シルバーなどの成形欠陥や着色が発生しやすく、得られる成形品が耐衝撃性の低いものとなりやすいため、単に上記耐衝撃性改良剤を添加するのみでは再利用範囲が限定されてしまう。

【0006】本発明の目的は、使用済みの熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を活用して、その欠点である耐衝撃性および加工熱安定性を改良した熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性ポリエステル樹脂成形品の粉砕物に対して特定の多層構造重合体粒子および特定の熱安定剤を配合する事により、耐衝撃性が改善されるだけでなく、加工熱安定性の改良された熱可塑性ポリエステル樹脂成形品が得られる事を見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物（A）、内層の少なくとも1層にゴム層を有し最外層に硬質層を有する多層構造重合体粒子（B）、並びにヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤およびイオウ系熱安定剤の混合物からなる熱安定剤（C）を溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、熱安定剤（C）の含有量が、粉砕物（A）および多層構造重合体粒子（B）の合計100重量部に対して0.01～2重量部である熱可塑性ポリエステル樹脂組成物である。

【0009】また、本発明は、内層の少なくとも1層にゴム層を有し最外層に硬質層を有する多層構造重合体粒子（B）および熱可塑性ポリエステル樹脂（D）を溶融条件下に混合してマスターバッチを得、該マスターバッチと熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物

(3)

3

(A) とを溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、ヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤およびイオウ系熱安定剤の混合物からなる熱安定剤 (C) を、粉砕物 (A)、多層構造重合体粒子 (B) および熱可塑性ポリエステル樹脂 (D) の合計 100 重量部に対して 0.01~2 重量部含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明において粉砕物 (A) の形で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品としては、PET ボトルが代表的なものであるが、それに限定されるものではない。成形品としては、使用済みのものを対象とすることができるが、それに限定されることなく、PET ボトルや PET フィルムの製造工程で生じるバリ、耳、不良品なども対象とすることができる。

【0012】この熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品は、粉砕ないし破碎して粉砕物 (A) とされるが、その手段は公知の各種手段を採用することができ、特に

限定されない。

【0013】なお、PET ボトル、PET 容器等の、スクラップで得られる熱可塑性ポリエステル樹脂製の廃成形品は、一般に、他の素材からなる容器等と一緒に回収されることがあるので、必要に応じて、X線等を用いて他の素材からなる容器を取り除くのがよい。分離回収された熱可塑性ポリエステル樹脂製成形品は、必要に応じてアルカリ水等を用いて洗浄した後、湿式粉砕等の方法で粉砕ないし破碎し、さらに必要に応じて、金属、他樹脂等の不純物の分離および／または乾燥等の後処理を施すことによって、所定の粉砕物 (A) を得ることができる。

【0014】本発明に使用する熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物 (A) の形状としては、必ずしも限られるものではないが、フレーク状が一般的である。フレーク状粉砕物の平均粒径としては 1~50 mm が好ましく、3~20 mm がさらに好ましい。また、その平均厚みとしては 50~2000 μm が好ましく、100~700 μm がさらに好ましい。また、粉砕後にベレット化したものを溶融成形に使用してもよい。

【0015】本発明で使用する多層構造重合体粒子

(B) は、内層の少なくとも 1 層にゴム層を有し最外層に硬質層を有することを特徴とする。ここでいうゴム層とはガラス転移点温度 (以下、 T_g と称する) が 25℃ 以下の重合体層であり、硬質層とは T_g が 25℃ より高い重合体層である。

【0016】本発明で使用する多層構造重合体粒子

(B) は、コア／シェルと称されている層構造、すなわち、外層により内層が覆われている内層／外層構造を一般的に有し、2 層または 3 層で構成されていても 4 層以

4

上で構成されていてもよい。2 層構造の場合は、ゴム層 (中心層) / 硬質層 (最外層) の構成であり、3 層構造の場合は、硬質層 (中心層) / ゴム層 (中間層) / 硬質層 (最外層)、ゴム層 (中心層) / ゴム層 (中間層) / 硬質層 (最外層) または ゴム層 (中心層) / 硬質層 (中間層) / 硬質層 (最外層) の構成であり、4 層構造の場合には、例えば、ゴム層 (中心層) / 硬質層 (中間層) / ゴム層 (中間層) / 硬質層 (最外層) の構成である。なお、本発明において用いられる用語「粒子」は、高分子化学において一般的に有する概念を完全に包含している。

【0017】多層構造重合体粒子 (B) のゴム層の組成について特に制限はないが、構成するのに好ましい重合体としては、たとえば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-イソプレン共重合体などの共役ジエン系重合体；該共役ジエン系重合体の水素添加物；エチレン-プロピレン共重合体などのオレフィン系ゴム；ポリアクリル酸エステルなどのアクリル系ゴム；ポリオルガノシロキサン；熱可塑性エラストマー；エチレン系アイオノマー共重合体などが挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上で使用される。中でも、アクリル系ゴム、共役ジエン系重合体または共役ジエン系重合体の水素添加物が好ましい。

【0018】上記のアクリル系ゴムを形成させる重合で用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。中でも、アクリル酸ブチルまたはアクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましい。

【0019】上記のアクリル系ゴムまたは上記の共役ジエン系重合体を製造するための、主としてアクリル酸エステルおよび／または共役ジエン系化合物からなる単量体系の重合において、必要に応じて、これらの主成分に加えて、他の単官能性の重合性単量体を共重合させることができる。共重合させうる他の単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単官能性の重合性

(4)

5

単量体の量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の 20 重量%以下であることが望ましい。

【0020】本発明で用いられる多層構造重合体粒子 (B) の一部を構成するゴム層は、ゴム弾性を発現させるために架橋した分子鎖構造を有していることが好ましく、また、ゴム層の分子鎖とそれに隣接する層中の分子鎖が化学結合によりグラフトされていることが好ましい。そのためには、ゴム層を形成するための単量体系の重合において、少量の多官能性の重合性単量体を架橋剤またはグラフト剤として併用することが望ましい場合がある。多官能性の重合性単量体は、分子内に炭素-炭素間二重結合を 2 個以上有する単量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸とアリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールまたはエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と前記の不飽和アルコールとのエステルなどが包含され、具体的には、アクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が例示される。なお、前記の用語「ジ(メタ)アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味する。多官能性の重合性単量体は、単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。中でも、メタクリル酸アリル、ヘキサジオールジアクリレートが好適に用いられる。

【0021】ただし、多官能性の重合性単量体の量が多すぎると、ゴムとしての性能を低下させ、ひいては、その場合の多層構造重合体粒子を使用して得られる熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の耐衝撃性を低下させるので、多官能性の重合性単量体の使用量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の 10 重量%以下に止めることが好ましい。なお、共役ジエン系化合物を主成分とする単量体系を用いる場合には、それ自体が架橋点あるいはグラフト点として機能するため、必ずしも多官能性の重合性単量体を併用しなくてもよい。

【0022】本発明において多層構造重合体粒子 (B) における硬質層を形成させるために使用されうる重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリ

6

ル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。これらの重合性単量体の中でも、メタクリル酸メチルもしくはスチレンを単独で、またはその一方を主成分とする 2 種以上のラジカル重合性単量体の組み合わせの形で使用するのが好ましい。

【0023】多層構造重合体粒子 (B) におけるゴム層の含量は、20~95 重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは 50~90 重量%である。ゴム層を形成する重合体部分の量が少なすぎると柔軟性が不足し、熱可塑性樹脂組成物にした場合における耐衝撃性改善効果が少ない。また、最外層を形成する硬質重合体部分の量が少なすぎると、多層構造重合体粒子 (B) のハンドリング性が低下する。

【0024】本発明において、多層構造重合体粒子

(B) の粒子径は特に制限されないが、20~2000 nm の範囲内であることが好ましく、50~500 nm の範囲内であることがより好ましい。粒子径が小さすぎると多層構造重合体粒子のハンドリング性が低下し、逆に大きすぎると熱可塑性ポリエステル樹脂組成物における耐衝撃性改善効果が少ない。

【0025】本発明において使用する多層構造重合体粒子 (B) を製造するための重合法については、特に制限がなく、たとえば、通常の乳化重合に準拠することにより、球状の多層構造重合体粒子を容易に得ることができる。乳化重合法においては、公知の手段に従い、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を必要に応じて用いることができる。なお、乳化重合後、ポリマーラテックスからの多層構造重合体粒子の分離取得は、公知の方法に従って、例えば凍結凝固等によって行うことができる。

【0026】本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物 (A) および多層構造重合体粒子 (B) からなる組成物 100 重量部に含まれる多層構造重合体粒子 (B) の量は、得られる成形品の耐衝撃性を向上させる点から、2~50 重量部の範囲内であるのが好ましく、3~40 重量部の範囲内であるのがより好ましい。

【0027】また、本発明において、多層構造重合体粒子 (B) および熱可塑性ポリエステル樹脂 (D) を溶融条件下に混合してなるマスターバッチを経由する場合に、マスターバッチ 100 重量部に含まれる多層構造重合体粒子 (B) の量は、15~85 重量部の範囲内であるのが好ましく、20~80 重量部の範囲内であるのがより好ましい。更に、マスターバッチと熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物 (A) とを溶融条件下に混合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に含まれる多層構造重合体粒子 (B) の量は、得られる成形品の耐衝撃性を向上させる点から、2~50 重量部の範

7

圈内であるのが好ましく、3～40重量部の範囲内であるのがより好ましい。

【0028】多層構造重合体粒子(B)は、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂成形品中において、0.03～1 μ mの範囲内の平均粒子間隔で分散していることが、耐衝撃性が特に良好となる点で好ましい。

【0029】本発明において上記したマスターバッチの製造に用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂(D)には多層構造重合体粒子(B)の集合体を細分化する働きがある。ここで用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂

(D)とは、ジカルボン酸(またはそのエステル形成性誘導体)とジオール(またはそのエステル形成性誘導体)との重縮合反応、ヒドロキシカルボン酸(またはそのエステル形成性誘導体)の重縮合反応、またはこれらの反応の組み合わせ等により製造されるものである。これらの熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、p-ヒドロキシ安息香酸系ポリエステル、ポリアリレート等が例示される。

【0030】これらの熱可塑性ポリエステル樹脂のなかでも、耐衝撃性の改善効果が顕著であることから、ポリエチレンテレフタレート系樹脂(以後「PET系樹脂」ということがある。)の使用が好ましい。PET系樹脂の代表例としては、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位のみからなるいわゆるホモポリマーや、共重合体成分を有するいわゆる共重合ポリマーであってもよい。尚、本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂(D)は、新たに製造された熱可塑性ポリエステル樹脂、および熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物の双方を包含する。

【0031】本発明に用いる熱安定剤(C)は、ヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物またはヒンダードフェノール系熱安定剤およびイオウ系熱安定剤の混合物である。すなわち；

a) ヒンダードフェノール系熱安定剤としては、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチル)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-

8

t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、オクチル化ジフェニルアミン、2,4-ビス〔(オクチルチオ)メチル〕-*o*-クレゾール、イソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなど；が挙げられ、

b) リン系熱安定剤としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2-〔〔2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェン-6-イル]オキシ〕-N,N-ビス〔2-〔〔2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェン-6-イル]オキシ〕-エチル〕エタナミン、ジフェニルトリデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイトなど；が挙げられ、

c) イオウ系熱安定剤としては、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)、3,3'-チオビスプロピオン酸ジドデシルエステル、3,3'-チオビスプロピオン酸ジオクタデシルエステル、ジステアリル-3,3'-メチル-3,3'-チオジプロピオネートなど；が挙げられる。

【0032】中でも熱安定剤(C)は、ヒンダードフェノール系熱安定剤およびリン系熱安定剤の混合物であるのが、得られる成形品の着色や成形欠陥が少ない点で好ましい。さらに、ヒンダードフェノール系熱安定剤/リン系熱安定剤またはイオウ系熱安定剤の重量比は、1/1～1/10の範囲内であるのが好ましい。

【0033】本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、上記の混合物からなる熱安定剤(C)を、粉砕物

(A)および多層構造重合体粒子(B)の合計、または粉砕物(A)、多層構造重合体粒子(B)および熱可塑性ポリエステル樹脂(D)の合計100重量部に対して、0.01～2重量部となるように含有させる。熱安定剤(C)の配合量が、0.01重量部より少ないと熱安定効果に乏しく、2重量部を超えても熱安定性の更なる向上がみられないので不経済であり、熱安定剤がブリードしたり変色したりするので好ましくない。

【0034】本発明において、熱安定剤(C)の添加は、(1)粉砕物(A)と多層構造重合体粒子(B)とのドライブレンド物に添加し熔融混練する方法；または、マスターバッチを経由する場合に、(2)多層構造重合体粒子(B)と熱可塑性ポリエステル樹脂(D)とのドライブレンド物に添加し熔融混練したマスターバッチとすることによりマスターバッチ中に含有させる方法；(3)多層構造重合体粒子(B)および熱可塑性ポ

(5)

10

20

30

40

50

(6)

9

リエステル樹脂 (D) から調製したマスターバッチと粉砕物 (A) とを熔融条件下に混合する際に添加する方法; により行なうことができる。中でも、マスターバッチを経由する場合には、上記の (2) の方法により添加するのが好ましい。また上記したドライブレンド物を熔融混合する方法としては、特に制限されることなく、樹脂同士の熔融混合のために通常用いられている公知の方法を適用することができる。その際の熔融混練装置としては、加熱ロール機、加熱ニーダー機、スクリュウ型押出機 (エクストルーダー) 等を使用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂からなる成形品の粉砕物 (A)、多層構造重合体粒子 (B) および熱安定剤 (C) をスクリュウ型押出機等を用いて、例えば、240~300℃の温度で熔融混練することができる。

【0035】本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品の製造には、一般的に樹脂の成形に用いられる射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形等の任意の成形機を用いることができ、例えば、240~300℃の温度で所望の形状・寸法の成形品を得ることができる。

【0036】本発明において熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、所望に応じて、顔料、流動調整剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤等が含有されていてもよい。これらのうち、例えば紫外線吸収剤としては、各種の置換レゾルシノール、サリチル酸塩、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等の1種または2種以上を使用することができる。上記した添加剤は、直接ブレンド法またはマスターバッチ法等の公知の方法を用いて添加することができる。

【0037】本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は成形性に優れており、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形等の任意の成形法によって、所望の形状・寸法の成形品に加工することができる。また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、成形材料として使用することができ、耐衝撃性、力学的強度、加工熱安定性等に優れているので、重量が1kg以上、好ましくは5kg以上のパネル、パレット、コンテナ、トラックの側板等の、成形の際に加熱滞留時間を長く要する大型成形品の用途に特に有用である。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例および比較例では成形品の着色および物性値を以下のようにして評価または測定した。

【0039】(1) 成形品の着色の評価

成形品の着色は、射出成形による試験片 (寸法: 縦×横×厚み=50.0×50.0×3.2mm) を横方向から長光路で観察して、下記の判断基準にて判断した。

○: 成形品に着色が見られない。

10

×: 成形品に着色が見られる。

【0040】(2) 熱安定剤のブリードの評価
熱安定剤のブリードは、射出成形による試験片 (寸法: 縦×横×厚み=50.0×50.0×3.2mm) の表面または金型を下記の判断基準にて判断した。

○: 熱安定剤がブリードしていない。

×: 熱安定剤がブリードしている。

【0041】(3) 成形品の衝撃強度の測定

成形品のアイゾット衝撃強度は、ASTM D256に準じて、作製した試験片 (寸法: 縦×横×厚み=63.5×12.7×3.2mm) にノッチングカッターでノッチ (2.5R切欠き) を入れ、室温 (23℃) にて測定した。

【0042】また、以下の実施例および比較例で用いたポリエチレンテレフタレート系樹脂からなる成形品の粉砕物 (A)、多層構造重合体粒子 (B) およびポリエチレンテレフタレート系樹脂 (D) の内容は次のとおりであり、それらの物性は以下の (4) ~ (6) のようにして測定した。

20 【0043】(4) ポリエチレンテレフタレートの固有粘度の測定

ポリエチレンテレフタレート系樹脂からなる成形品の粉砕物 (A) およびポリエチレンテレフタレート系樹脂 (D) の固有粘度は、重合体を α -クロロフェノールに溶解し、温度25℃にて自動粘度測定機 (岩本製作所社製「自動毛細管粘度計」) を用いて測定した。

【0044】(5) 多層構造重合体粒子径の測定

多層構造重合体粒子 (B) のラテックスにおける粒子径については、光散乱光度計 (大塚電子社製「DLS-600」) を用いて測定した。

30 【0045】(6) 多層構造重合体粒子のガラス転移温度

多層構造重合体粒子 (B) のガラス転移温度はDSC (メトラー社製「TA-4000」) を用い、昇温速度10℃/分の条件にて測定した。

【0046】<参考例1>

40 [ポリエチレンテレフタレート (PET) 系樹脂からなる成形品の粉砕物 (A) の製造例] 一般消費者にて使用され分別回収された、飲料用等のPETボトルを主体とする使用済みのボトル群から、X線を用いて、他のボトルを除いた。次に、得られたPETボトル群を弱アルカリ性水溶液および水にて洗浄した後、湿式粉碎に付した。さらに比重差を利用して、ポリエチレンテレフタレート以外の樹脂片や金属片を分離することにより、PETボトルの粉砕物 (A) を得た。該粉砕物の形状は、平均径が5.0mm、平均厚みが300 μ mのフレーク状であった。また粉砕物の形態で回収されたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.68dl/gであった。

50 【0047】<参考例2>

(7)

11

〔多層構造重合体粒子 (B) の製造例〕コンデンサー、温度計、攪拌機を備えたグラスライニング重合槽に、イオン交換水147重量部を投入し、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム0.015重量部および炭酸ナトリウム0.005重量部を溶解して、攪拌しながら80℃に昇温した。これとは別に、ステンレス製容器にアクリル酸ブチル88.74重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.36重量部、メタクリル酸アリル0.90重量部を投入し、単量体混合物 (I) を調整した。この単量体混合物 (I) の5重量%を反応槽に一括添加した後、重合開始剤として過硫酸カリウムを0.09重量部投入し、重合を開始した。残り95重量%の単量体混合物 (I) にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.43重量部を溶解し、乳化剤溶解単量体混合物 (II) を調整した。過硫酸カリウム添加30分後、乳化剤溶解単量体混合物 (II) を1.1重量%/分の供給速度で連続的に供給し重合を行った。乳化剤溶解単量体混合物 (II) の供給が終了したら、攪拌しながら80℃で60分保持し、過硫酸カリウム0.01重量部を投入した後、メタクリル酸メチル9.50重量部、アクリル酸メチル0.50重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.05重量部からなる乳化剤溶解単量体混合物 (III) を5重量%/分の供給速度で連続的に供給し重合を行った。乳化剤溶解単量体混合物 (III) の供給が終了したら、攪拌しながら80℃で60分保持し、重合を完結させた。

【0048】得られたラテックスを-30℃で12時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、40℃の温水にて洗浄後、遠心脱水機にて脱水し、50℃で12時間減圧振動乾燥させ、多層構造重合体粒子 (A) を得た。得られた多層構造重合体粒子はアクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム ($T_g = -54^\circ\text{C}$) を内層とし、ポリメタクリル酸メチル ($T_g = 105^\circ\text{C}$) を硬質最外層とする粒子径350nmのコア/シェル型2層構造の粒子であった。

【0049】＜参考例3＞

〔ポリエチレンテレフタレート系樹脂 (D) の製造例〕ステンレス製調合槽にテレフタル酸20.8重量部、エチレングリコール8.0重量部、二酸化ゲルマニウム0.0027重量部、亜リン酸0.0023重量部を仕込み単量体混合溶液 (IV) を調整した。加熱器、製留塔、温度計、攪拌機を備えた反応層に、0.25MPaの窒素雰囲気下で、反応槽液温が250℃となるように該単量体混合溶液を0.43重量%/分の供給速度で仕込み、仕込み終了後、さらに4時間、反応槽液温を250℃を保ち、低重合体を製造した。その後、加熱器、真空ポンプ、コンデンサー、温度計、および攪拌機を備えた重合槽に該低重合体を移送し、1.3KPa、280℃の条件下で3時間重合を行い、得られた熔融重合物をストランド状に押し出し、水にて冷却し、カッターにて切

12

断してペレットを得た。このペレットを200℃で5時間かけて乾燥および結晶化を行った後、200℃で24時間固相重合を行い重合を促進させ、ポリエチレンテレフタレートを得た。得られたペレットの固有粘度は0.75dl/gであった。

【0050】＜実施例1～4＞、＜比較例2～6＞
前記のポリエチレンテレフタレート系樹脂の粉砕物

(A) 90重量部と多層構造重合体粒子 (B) 10重量部および (A) と (B) との合計100重量部に対して熱安定剤 (C) として、オクタデシル-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバスペシャリティーケミカルズ社商品名IRGANOX1076; ヒンダードフェノール系熱安定剤)、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバスペシャリティーケミカルズ社 商品名IRGANOX1010; ヒンダードフェノール系熱安定剤)、ペンタエリスリチル-テトラキス- (β-ウリル-チオプロピオネート) (旭電化工業 商品名アダカスタブAO-412S; イオウ系熱安定剤)、またはトリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト (チバスペシャリティーケミカルズ社 商品名IRGAFOS168; リン系熱安定剤) を、表-1に記載の量だけタンブラーに投入し、混合後、ミキサー付きのヒータで140℃で4時間乾燥させた。この乾燥混合物を東洋精機製 (L/D=25 2D25SW型付20mmφ) 2軸押出機を用いて熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して熱可塑性ポリエステル樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを140℃で4時間乾燥させた後、日本製鋼所製N-70A型射出成形機を用い、ASTMファミリー成形型にて、シリンドラ温度280℃、樹脂温度290～300℃、金型温度20℃、サイクル時間35～45秒の条件下に射出形成を行って熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形品 (試験片) を得た。このようにして得られた試験片の評価を行った。評価結果を表-1に示す。

【0051】＜比較例1＞ポリエチレンテレフタレート系樹脂の粉砕物 (A) 90重量部と多層構造重合体粒子 (B) 10重量部のみをタンブラーに投入する事以外は実施例1と同様にして熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形品を得た。このようにして得られた試験片の評価を行った。評価結果を表-1に示す。

【0052】＜実施例5＞多層構造重合体粒子 (B) 50重量部とポリエチレンテレフタレート系樹脂 (D) 50重量部および (B) と (D) との合計100重量部に対してオクタデシル-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバスペシャリティーケミカルズ社 商品名IRGANOX1076; ヒンダードフェノール系熱安定剤) を0.35重量部、トリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォス

(8)

13

ファイト（チバスペシャリティーケミカルズ社 商品名 IRGAFOS 168；リン系熱安定剤）を0.65重量部タンブラーに投入し、混合後、ミキサー付きのヒータで140℃で4時間乾燥させた。この乾燥混合物を東洋精機社製（L/D=25 2D25SW型付20mmφ）2軸押出機を用いて熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断してマスターバッチのペレットを製造した。該マスターバッチ20.2重量部とポリエチレンテレフタレート系樹脂の粉砕物（A）80重量部をタンブラーに投入し、混合後、ミキサー付きのヒータで140℃で4時間乾燥させた。その後、日本製鋼所製N-70A型射出成形機を用い、ASTMファミリー成型型にて、シリンダー温度280℃、樹脂温度290～300℃、金型温度20℃、サイクル時間35～45秒の条件下に射出形成を行って熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

14

の成形品（試験片）を得た。このようにして得られた試験片の評価を行った。評価結果を表-1に示す。

【0053】＜比較例7＞多層構造重合体粒子（B）50重量部とポリエチレンテレフタレート系樹脂（D）50重量部のみをタンブラーに投入する以外は実施例5のマスターバッチ作成方法と同様にしてマスターバッチのペレットを製造した。該マスターバッチ20重量部とポリエチレンテレフタレート系樹脂の粉砕物（A）80重量部をドライブレンドする以外は実施例5の成形品（試験片）作成方法と同様にして熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形品を得た。このようにして得られた試験片の評価を行った。評価結果を表-1に示す。

【0054】

【表1】

	熱安定剤 添加方法	IRGANOX 1076 (重量部)	IRGANOX 1010 (重量部)	アデナタ A0-412S (重量部)	IRGAFOS 168 (重量部)	着色	ブリード	Izod (J/m)
実施例1	直接混練	—	0.1	—	0.3	○	○	125
実施例2	直接混練	—	0.1	0.3	—	○	○	128
実施例3	直接混練	—	0.04	—	0.16	○	○	117
実施例4	直接混練	0.07	—	—	0.13	○	○	115
実施例5	マスターバッチ	0.07	—	—	0.13	○	○	135
比較例1	直接混練	—	—	—	—	×	○	70
比較例2	直接混練	3.0	—	—	—	○	×	118
比較例3	直接混練	—	3.0	—	—	○	×	125
比較例4	直接混練	—	—	3.0	—	○	×	123
比較例5	直接混練	—	—	—	3.0	○	×	119
比較例6	直接混練	—	0.006	—	—	×	○	72
比較例7	マスターバッチ	—	—	—	—	×	○	90

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、使用済みの熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を有効に活用して、耐衝撃性、熱

加工安定性に優れるだけでなく、着色がなく美しい外観を有する熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を製造することが可能になる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 51/04

識別記号

F I

C 08 L 51/04

ターコード (参考)

Fターム (参考) 4F070 AA04 AA29 AA47 AB08 AB09
AB26 AC37 AC50 AC55 AE03
FA03 FA17 FB05 FC03 FC04
FC05 FC09
4J002 AC00X BG05Y BG06Y CF051
CF061 CF071 CF081 CF161
CF181 EJ026 EV067 EW067
FD066 FD067 GN00 GT00